

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年8月14日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/066615 A1(51) 国際特許分類:
303/04, B01J 23/00, 23/28

C07D 301/32,

司 (HIROTA, Masaji) [JP/JP]; 〒567-0845 大阪府
茨木市 平田 1-2-4 O Osaka (JP). 萩谷 弘寿
(HAGIYA, Koji) [JP/JP]; 〒567-0833 大阪府 茨木市 学
園町 5-4-05 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/00956

(22) 国際出願日:

2003年1月31日 (31.01.2003)

(74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1丁目3番7号
IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-32558 2002年2月8日 (08.02.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区
北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 広田 将

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING EPOXIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: エポキシド化合物の製造法

(57) Abstract: A process for producing an epoxide compound, characterized by reacting an olefin compound with hydrogen peroxide in the presence of: a metal oxide catalyst obtained by reacting hydrogen peroxide with at least one member selected from the group consisting of tungsten metal, molybdenum metal, compounds of tungsten and a Group IIIb, IVb, Vb, or VIb element, tungstic acid and salts thereof, compounds of molybdenum and a Group IIIb, IVb, Vb, or VIb element, and molybdic acid and salts thereof; at least one member selected from the group consisting of tertiary amine compounds, tertiary amine oxide compounds, nitrogenous aromatic compounds, and nitrogenous aromatic N-oxide compounds; and a phosphoric acid compound.

(57) 要約:

本発明は、タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステン酸もしくはその塩、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、およびモリブデン酸もしくはその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種と、リン酸化合物の存在下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド化合物の製造法を提供する。



特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

エポキシド化合物の製造法

5 技術分野

本発明は、エポキシド化合物の製造法に関する。

背景技術

10 エポキシ化合物は、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体などとして重要な化合物であり、その製造方法としては、例えば、オレフィン化合物を、*m*-クロロ過安息香酸、過酢酸などの過酸や*tert*-ブチルヒドロペルオキシドなどの有機過酸化物を用いて酸化する方法が知られているが、比較的高価で、
取扱いに注意を要する過酸や有機過酸化物を用いており、また反応後の後処理も面倒であるので、過酸や有機過酸化物を用いない製造方法の開発が望まれていた。

15 一方で、過酸化水素は、安価で、取扱いが容易で、しかも反応後には無害な水となる、クリーンで優れた酸化剤として近年注目を集めており、オレフィン化合物と過酸化水素を反応させて、エポキシ化合物を製造する方法が種々報告されている。例えば、特表平11-512335号公報には、ジメチルオクタデシルアミンオキシドをリガンドとするタングステンペルオキシ錯体触媒を用い、シクロオクテン
20 と過酸化水素を反応させて、シクロオクテンオキシドを製造する実施例が記載されている。しかしながら、溶媒として、環境面および労働安全衛生面で問題のあるクロロホルムを用いているので、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いずに、オレフィン化合物からエポキシド化合物を製造する方法の開発が望まれていた。

25

発明の開示

このような状況のもと、本発明者らは、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくとも、オレフィン化合物からエポキシド化合物を製造することができる方法について鋭意検討したところ、タングステン金属、モリブデン金

属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステン酸もしくはその塩、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、およびモリブデン酸もしくはその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物と、三級アミン化合物、三級アミノキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも1種に加え、リン酸化合物の共存下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させることにより、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくても、エポキシド化合物を製造することができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステン酸もしくはその塩、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、およびモリブデン酸もしくはその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級アミン化合物、三級アミノキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種と、リン酸化合物の存在下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド化合物の製造法を提供するものである。

発明を実施するための形態

まず、本発明に用いられるオレフィン化合物について説明する。

本発明に用いられるオレフィン化合物としては、その分子内に1つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、該二重結合を形成する2つの炭素原子は、水素原子のほか、例えば、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、ハロゲン原子などの置換基で置換されていてもよい。

無置換のアルキル基としては、例えば、C1-18の直鎖状、分枝鎖状または

環状のアルキル基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、
5 ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが例示される。

置換アルキル基の置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基などのC 1-4 アルコキシ基、トリメチルシリル基などのシリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロ
10 ゲン原子などが例示される。

無置換アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが例示され、置換アリール基の置換基としては、例えば、前記のアルキル基、アルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、さらには、例えば、アセチル基、プロピオニル基などの(C 2-3)のアシル基などが例示される。置換アリール基の具体例としては、
15 例えば、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基などが例示される。

置換もしくは無置換のアラルキル基としては、前記の置換もしくは無置換のアルキル基と前記の置換もしくは無置換のアリール基とから構成されるものが例示
20 され、具体例としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基などが例示される。

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などのトリアルキルシリル基
25 などの前記アルキル基およびアリール基から選ばれる基で置換されたシリル基が例示される。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが例示される。

また、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子の置換基が一緒になって、環構造の一部を形成し、環状のオレフィン化合物を形成していてもよく、

具体的には、例えば、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、ノルボルネン環、シクロオクテン環、シクロノネン環、シクロデセン環、シクロドデセン環などが例示される。もちろん、かかる環構造は、前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記シリル基、前記ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

具体的な、オレフィン化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4-(tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サフロール、オイゲノール、3,4-ジメトキシ-1-アリルベンゼンなどの一置換オレフィン、例えば、2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、 β -メチルスチレン、スチルベン、イソサフロール、イソオイゲノール、 β -ピネン、ノルボルネンなどの二置換オレフィン、例えば、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロペンテン、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)-シクロヘキセン、1-イソプロピルシクロヘキセン、2-カレン、3-カレン、 α -ピネンなどの三置換オレフィン、例えば、2,3-ジメチル-2-ブテン、2,3,4-トリメチル-2-ペンテンなどの四置換オレフィンなどが例示される。

かかるオレフィン化合物の中には、幾何異性体や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

続いて、タングステン金属、モリブデン、タングステンと第IIIB族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステン酸もしくはその塩、モリブデンと第IIIB族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、およびモリブデン酸もしくはその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種(以下、金属化合物と略記する)と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物について説明する。

タングステンと第IIIB族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば、ホウ化タングステンなどが、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば、炭化タングステン、ケイ化タングステンなどが、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば、窒化タングステン、リン化タングステンなどが、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば、酸化タングステン、タングステン酸、硫化タングステンなどが挙げられる。

タングステン酸もしくはその塩としては、例えば、タングステン酸、およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩(例えば、タングステン酸ナトリウムなど)が例示される。

モリブデンと第IIIB族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば、ホウ化モリブデンなどが、モリブデンと第IVb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば、炭化モリブデン、ケイ化モリブデンなどが、モリブデンと第Vb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば、窒化モリブデン、リン化モリブデンなどが、モリブデンと第VIb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸、硫化モリブデンなどが挙げられる。

モリブデン酸もしくはその塩としては、例えば、モリブデン酸、モリブデン酸のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩(例えば、モリブデン酸ナトリウムなど)が例示される。

かかる金属化合物のなかでも、タングステン金属、ホウ化タングステン、モリブデン金属が特に好ましい。また、これら金属化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、粒径の細かい金属化合物を

用いることが、触媒である金属酸化物の調製をより容易にするという点で好ましい。

かかる金属化合物と過酸化水素とを反応させることにより、金属酸化物が調製される。過酸化水素としては、通常、水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面などを考慮すると、実用的には1～60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常、市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮などにより濃度調整を行なった後に用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば、過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理するなどの手段により、調製することができる。

金属酸化物を調製する際の過酸化水素の使用量は、金属化合物1モルに対して、通常、3モル以上、好ましくは5モル以上であり、その上限は特にない。

金属化合物と過酸化水素との反応は、通常、水溶液中で実施される。もちろん、例えば、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、例えば、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、例えば、tert-ブタノールなどの第三級アルコール系溶媒、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒などの有機溶媒中または該有機溶媒と水との混合溶媒中で実施してもよい。

金属酸化物の調製時の調製温度は、通常、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

金属化合物と過酸化水素とを、水中もしくは有機溶媒中で反応させることにより、金属化合物の全部もしくは一部が溶解し、金属酸化物を含む均一溶液もしくは懸濁液を調製することができるが、該金属酸化物を、例えば、濃縮処理などにより調製液から取り出して、触媒として用いてもよいし、該調製液をそのまま触媒として用いてもよい。

金属化合物と過酸化水素との接触効率を向上させるために、金属酸化物調製液中で金属化合物が十分分散するよう攪拌しながら反応を行うことが好ましい。また、金属化合物と過酸化水素の接触効率を高め、金属酸化物調製時の制御をより

容易にするという点で、例えば、粉末状の金属化合物など粒径の小さな金属化合物を用いることが好ましい。金属酸化物の調製液は、必要により、アルカリ(例えば、アルカリ金属水酸化物)を加えてpHを2~3に調整することが好ましい。

続いて、上記で得られた金属酸化物触媒と、三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種(以下、アミン化合物と略記する)と、リン酸化合物の存在下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させて、エポキシド化合物を製造する方法について説明する。

前記のとおり、金属酸化物を含む調製液をそのまま触媒として用いてもよいし、該調製液から、金属酸化物を取り出し、触媒として用いてもよい。

金属酸化物触媒の使用量は、金属として、オレフィン化合物1モルに対して、通常、0.001~0.95モル、好ましくは0.005~0.1モルである。

三級アミン化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ(n-プロピル)アミン、トリイソプロピルアミン、トリ(n-ブチル)アミン、トリイソブチルアミン、トリ(n-ペンチル)アミン、トリ(n-ヘキシル)アミン、トリ(n-ヘプチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、トリ(n-ノニル)アミン、トリ(n-デシル)アミン、トリ(n-ドデシル)アミン、トリ(n-テトラデシル)アミン、トリ(n-ヘキサデシル)アミン、トリ(n-オクタデシル)アミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル(n-プロピル)アミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル(n-ブチル)アミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチル(n-ペンチル)アミン、ジメチル(n-ヘキシル)アミン、ジメチル(n-ヘプチル)アミン、ジメチル(n-オクチル)アミン、ジメチル(n-ノニル)アミン、ジメチル(n-デシル)アミン、ジメチル(n-ウンデシル)アミン、ジメチル(n-ドデシル)アミン、ジメチル(n-テトラデシル)アミン、ジメチル(n-ヘキサデシル)アミン、ジメチル(n-オクタデシル)アミン、メチルジエチルアミン、ジ(n-プロピル)メチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジ(n-ブチル)メチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ(n-ペンチル)メチルアミン、ジ(n-ヘキシル)メチルアミン、ジ(n-ヘプチル)メチルアミン、ジ(n-オクチル)メチルアミン、ジ(n-ノニル)メチルアミン、ジ(n-デシル)メチルアミン、ジ(n-ドデシル)メチルアミン、ジ

(n-テトラデシル)メチルアミン、ジ(n-ヘキサデシル)メチルアミン、ジ(n-オクタデシル)メチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジ(n-ブチル)ベンジルアミン、ジ(n-ヘキシル)ベンジルアミン、ジ(n-オクチル)ベンジルアミン、ジ(n-デシル)ベンジルアミン、ジ(n-ドデシル)ベンジルアミン、ジ(n-オクタデシル)ベンジルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジ(n-ブチル)アニリン、N, N-ジ(n-ヘキシル)アニリン、N, N-ジ(n-オクチル)アニリン、N, N-ジ(n-デシル)アニリン、N, N-ジ(n-ドデシル)アニリン、N, N-ジ(n-オクタデシル)アニリン、N-メチルモルホリン、N-(n-ブチル)モルホリン、N-(n-ヘキシル)モルホリン、N-(n-オクチル)モルホリン、N-(n-デシル)モルホリン、N-(n-ドデシル)モルホリン、N-(n-ヘキサデシル)モルホリン、N-(n-オクタデシル)モルホリン、N-メチルピロリジン、N-(n-ブチル)ピロリジン、N-(n-ヘキシル)ピロリジン、N-(n-オクチル)ピロリジン、N-(n-デシル)ピロリジン、N-(n-ドデシル)ピロリジン、N-(n-ヘキサデシル)ピロリジン、N-(n-オクタデシル)ピロリジン、N-メチルピペリジン、N-(n-ブチル)ピペリジン、N-(n-ヘキシル)ピペリジン、N-(n-オクチル)ピペリジン、N-(n-デシル)ピペリジン、N-(n-ドデシル)ピペリジン、N-(n-ヘキサデシル)ピペリジン、N-(n-オクタデシル)ピペリジンなどが挙げられる。

三級アミノオキシド化合物としては、前記三級アミン化合物のアミノ基を構成する窒素原子が酸化された、例えば、トリメチルアミン-N-オキシド、トリエチルアミン-N-オキシド、N-メチルモルホリン-N-オキシドなどが挙げられる。

含窒素芳香族化合物としては、芳香環を構成する炭素原子のうちの少なくとも1つの炭素原子が窒素原子に置き換わった、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、4-(n-ブチル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-オクチルピリジン)、4-(1-ノニル)ピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、4-(1-デシル)ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-[ジ(n-ヘキシル)アミノ]ピリジン、ピコリン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸などのピリジン化合物などが挙げられ、含窒素芳香族N-オキシド化合物としては、前記含窒素芳香族化合物の芳香環を構成する窒素原子が酸化された、例えば、ピリジン-N-オキ

シドなどピリジンN-オキシド化合物などが挙げられる。

かかるアミン化合物の使用量は、金属酸化物に対して、通常、1モル倍以上であり、その上限は特にはないが、あまり多すぎても経済的に不利になるので、実用的には、金属酸化物1モルに対して、10モル以下である。

- 5 かかるアミン化合物は、上記した金属酸化物の調製の際に予め加えておいてもよい。

リン酸化合物としては、例えば、リン酸、例えば、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウムなどのリン酸アルカリ金属塩、例えば、ピロリン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなどのリン酸アルカリ土化合物金属塩などが挙げられる。かかるリン酸化合物のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。

かかるリン酸化合物の使用量は、金属酸化物1モルに対して、通常、0.1～10モル、好ましくは0.2～2モルである。

- 15 かかるリン酸化合物は、上記した金属酸化物の調製の際に予め加えておいてもよい。

過酸化水素は、通常、水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面などを考慮すると、実用的には1～60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常、市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮などにより濃度調整を行なった後に用いればよく、また、過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば、過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理するなどの手段により、調製することができる。

- 25 過酸化水素の使用量は、オレフィン化合物1モルに対して、通常、0.8モル以上、好ましくは1モル以上であり、その上限は特にはないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいので、実用的には、オレフィン化合物1モルに対して、5モル以下、好ましくは3モル以下である。

金属酸化物、アミン化合物およびリン酸化合物の存在下に、オレフィン化合物

と過酸化水素との反応が行われるが、かかる反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中に行ってもよい。有機溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグライムなどのエーテル系溶媒、例えば、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、例えば、tert-ブタノールなどの第三級アルコール系溶媒、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサンなどの炭化水素系溶媒などが挙げられる。かかる溶媒の使用量は特に制限されない。

本反応は、通常、金属酸化物触媒、アミン化合物、リン酸化合物、オレフィン化合物および過酸化水素を接触、混合させることにより行われるが、例えば、金属化合物、アミン化合物、リン酸化合物、オレフィン化合物および過酸化水素を接触、混合させて、金属酸化物触媒の調製操作と、オレフィン化合物と過酸化水素との反応を、同時に行ってもよい。

反応温度は、通常、 $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ であり、通常、常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

反応の進行と共に、エポキシド化合物が生成するが、かかる反応の進行は、例えば、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、NMR、IRなどの通常の分析手段により確認することができる。

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理などすることにより、目的とするエポキシド化合物を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシド化合物を取り出すこともできる。取り出したエポキシド化合物は、例えば、蒸留、カラムクロマトグラフィー、再結晶など通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

かくして得られるエポキシド化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、4,4-ジメチル-1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカ

ン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリ
デカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エ
ポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、3,3-ジメチル-1,2-エ
ポキシブタン、シクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシルエチレンオキ
シド、3-シクロヘキシル-1,2-エポキシプロパン、スチレンオキシド、4-
5 (tert-ブチル)スチレンオキシド、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、4-メ
トキシスチレンオキシド、サフロールオキシド、3-(4-ヒドロキシ-3-メトキ
シフェニル)-1,2-エポキシプロパン、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-1,2
-エポキシプロパン、2,3-エポキシブタン、2-メチル-1,2-エポキシプロパ
ン、2-メチル-1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシペンタン、2,3-エポキ
シヘキサン、2-メチル-1,2-エポキシヘキサン、3,4-エポキシヘキサン、2,
3-エポキシヘプタン、3,4-エポキシヘプタン、2,3-エポキシオクタン、3,
4-エポキシオクタン、4,5-エポキシオクタン、2,3-エポキシノナン、2-メ
チル-1,2-エポキシノナン、3,4-エポキシノナン、4,5-エポキシノナン、
15 5,6-エポキシデカン、2-メチル-1,2-エポキシウンデカン、シクロペンテン
オキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シク
ロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロ
ドデセンオキシド、 β -メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサ
フロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1,2-エポキシ
20 プロパン、 β -ピネンオキシド、ノルボルネンオキシド、2-メチル-2,3-エポ
キシブタン、2-メチル-2,3-エポキシペンタン、2-メチル-2,3-エポキシヘ
キサン、2,5-ジメチル-2,3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2,3-エ
ポキシヘプタン、1-メチル-1,2-エポキシシクロペンタン、1-メチル-1,2-
エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1,2-エポキシシクロヘキサン、
25 1-イソプロピル-1,2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレ
ンオキシド、 α -ピネンオキシド、2,3-ジメチル-2,3-エポキシブタン、2,
3,4-トリメチル-2,3-エポキシペンタンなどが挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

5 実施例 1

還流冷却管を付した 100 mL のシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属 0.15 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、内温 50℃ で 15 分間攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12 水和物 0.2 g を添加して 3 分間攪拌し、
10 これに、シクロオクテン 4.4 g およびトリ(n-デシル)アミン 0.42 g からなる溶液を仕込み、内温 60℃ で 3 時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は 89% であった(シクロオクテン基準)。

実施例 2

15 実施例 1 において、タングステン金属の代わりにホウ化タングステン 0.16 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施したところ、シクロオクテンオキシドを含む有機層が得られたが、シクロオクテンオキシドの収率は 88% であった(シクロオクテン基準)。

実施例 3

20 実施例 1 において、タングステン金属の代わりに炭化タングステン 0.16 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施したところ、シクロオクテンオキシドを含む有機層が得られたが、シクロオクテンオキシドの収率は 91% であった(シクロオクテン基準)。

実施例 4

25 還流冷却管を付した 100 mL のシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属 0.15 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、内温 50℃ で 15 分間攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12 水和物 0.2 g を添加して 3 分間攪拌し、これに、1-オクテン 4.5 g およびトリ(n-デシル)アミン 0.42 g からなる溶液

を仕込み、内温 60℃で4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。1,2-エポキシオクタンの収率は28%であった(1-オクテン基準)。

比較例 1

- 5 実施例4において、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを用いない以外は、実施例4と同様に実施したところ、1,2-エポキシオクタンを含む有機層が得られたが、1,2-エポキシオクタンの収率は、8%であった(1-オクテン基準)。

実施例 5

- 10 還流冷却管を付した100mLのシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン酸ナトリウム0.26g、30重量%過酸化水素水9.6gおよびリン0.32gを仕込み、室温で1分間攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液でpHが2.3になるように調整し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液に、1-オクテン2.2g、トリ(n-ドデシル)アミン0.42gおよびトルエン4mLからなる溶液を仕込み、内温90℃で6時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反
- 15 応液を冷却し、分液処理し、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。1,2-エポキシオクタンの収率は41%であった(1-オクテン基準)。

比較例 2

- 20 実施例5において、リン酸0.05gを用いない以外は実施例7と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドを含む有機層が得られたが、シクロオクテンオキシドの収率は7%であった(シクロオクテン基準)。

実施例 6

- 25 還流冷却管を付した100mLのシュレンク管を窒素置換し、室温で、モリブデン金属0.074gおよび30重量%過酸化水素水19.2gを仕込み、常温で2分間攪拌し、モリブデン酸化物調製液を得た。該調製液に、リン酸0.05gを添加して3分間攪拌し、これに、シクロオクテン4.4gおよび4-(5-ノニル)ピリジン0.16gからなる溶液を仕込み、内温60℃で2時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は、85%であった(シクロ

オクテン基準)。

比較例 3

実施例 6 において、リン酸 0.32 g を用いない以外は実施例 6 と同様に実施したが、1,2-エポキシオクタンはまったく得られなかった。

5 実施例 7

還流冷却管を付した 100 mL のシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属 0.15 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、内温 50℃で 15 分間攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸 0.05 g を添加して 3 分間攪拌し、これに、シクロオクテン 4.4 g および 4-(5-ノニル)ピリジン 0.16 g からなる溶液を仕込み、内温 60℃で 2 時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は 77%であった(シクロオクテン基準)。

比較例 4

15 実施例 7 において、リン酸 0.05 g を用いない以外は実施例 7 と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドを含む有機層が得られたが、シクロオクテンオキシドの収率は 7%であった(シクロオクテン基準)。

実施例 8

20 還流冷却管を付した 100 mL のシュレンク管を窒素置換し、室温で、モリブデン金属 0.074 g および 30 重量%過酸化水素水 19.2 g を仕込み、常温で 2 分間攪拌し、モリブデン酸化物調製液を得た。該調製液に、リン酸 0.05 g を添加して 3 分間攪拌し、これに、シクロオクテン 4.4 g および 4-(5-ノニル)ピリジン 0.16 g からなる溶液を仕込み、内温 60℃で 2 時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。シクロオクテンオキシドの収率は 85%であった(シクロオクテン基準)。

産業上の利用の可能性

本発明によるエポキシド化合物の製造法は、入手が容易なタングステン金属、

- 5 ホウ化タングステンなどのタングステン化合物、タングステン酸もしくはその塩、モリブデン金属、ホウ化モリブデンなどのモリブデン化合物、またはモリブデン酸もしくはその塩と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物と、三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種と、リン酸化合物の存在下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させることにより、クロロホルムなどの環境面や労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いることなく、エポキシド化合物が得られるので、工業的に有利である。

請 求 の 範 囲

1. タングステン金属、モリブデン金属、タングステンと第IIIb族、第IVb族、
第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステン酸もし
5 くはその塩、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とから
なるモリブデン化合物、およびモリブデン酸もしくはその塩からなる群から選ば
れる少なくとも1種と過酸化水素とを反応せしめてなる金属酸化物触媒と、三級
アミン化合物、三級アミノキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳
10 香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種と、リン酸化合
物の存在下に、オレフィン化合物と過酸化水素とを反応させることを特徴とする
エポキシド化合物の製造法。
2. 第IIIb族元素がホウ素である請求項1記載のエポキシド化合物の製造法。
3. 第IVb族元素が炭素である請求項1記載のエポキシド化合物の製造法。
4. 第Vb族元素がリンである請求項1記載のエポキシド化合物の製造法。
- 15 5. 第VIb族元素が酸素または硫黄である請求項1記載のエポキシド化合物の
製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D301/32, 303/04, B01J23/00, 23/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D301/32, 303/04, B01J23/00, 23/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-236381 A (TOSOH CORP.), 22 October, 1991 (22.10.91), All references; particularly, page 2, lower column; page 4; table 1; examples 7, 8 (Family: none)	1-5
Y	JP 11-349579 A (UBE IND. LTD.), 21 December, 1999 (21.12.99), All references; particularly, page 4, examples 1, 4 to 8; page 5, example 9 (Family: none)	1-5
Y	US 5780655 A (ARCO CHEM. TECH), 14 July, 1998 (14.07.98), All references & JP 2001-523261 A & EP 1009744 A & WO 98/50376 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2003 (01.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00956

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6054407 A (BASF AG), 25 April, 2000 (25.04.00), All references & JP 11-512335 A & WO 97/10054 A1 & EP 0876213 A1	1-5
A	US 5086189 A (Interox SA), 04 February, 1992 (04.02.92), All references & JP 58-077872 A & EP 0068564 A1	1-5
P,X	JP 2002-201147 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.), 16 July, 2002 (16.07.02), All references (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/32, 303/04, B01J23/00, 23/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/32, 303/04, B01J23/00, 23/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-236381 A (TOSOH CORP) 1991. 10. 22 全文献、特に、第2頁下欄、第4頁表1実施例7, 8などを参照。 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-349579 A (UBE IND LTD) 1999. 12. 21 全文献、特に、第4頁実施例1、4-8、第5頁実施例9などを参照。 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 04. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵



4 P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5780655 A (ARCO CHEM TECH) 1998. 07. 14 全文献を参照。 &JP 2001-523261 A &EP 1009744 A &WO 98/50376 A1	1-5
A	US 6054407 A (BASF AG) 2000. 04. 25 全文献を参照。 &JP 11-512335 A &WO 97/10054 A1 &EP 0876213 A1	1-5
A	US 5086189 A (INTEROX SA) 1992. 02. 04 全文献を参照。 &JP 58-077872 A &EP 0068564 A1	1-5
PX	JP 2002-201147 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2002. 07. 16 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-5